

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10230166 A

(43) Date of publication of application: 02 . 09 . 98

(51) Int. Cl

B01J 31/12
// C07B 61/00
C07C 67/08
C07C 69/14

(21) Application number: 09051105

(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD NOGUCHI INST

(22) Date of filing: 20 . 02 . 97

(72) Inventor: FURUYA MASAHIKO NAKAJIMA HITOSHI

(54) CATALYST CONTAINING FIXED
BISPERFLUOROALKYLSULFONYLIMIDE METAL
SALT

porous material containing 0.1-5Cwt.% of bisperfluoroalkylsulfonylimide metal salt represented by $[(RfSO_2)_2N_a]_aM$ (Rf is a 1-8C perfluoroalkyl group, M is an alkaline earth element, an transition metal element, boron, aluminum, gallium, indium, tellium, silicon, germanium, tin, lead, arsenic antimony, bismuth and tellurium and n shows a numerical value equal to the valency of an M element).

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst easy to handle as compared with a general-purpose non-solid Lewis acid catalyst, for example, anhydrous aluminum chloride, easily separated from a product capable of being reused and gentle to environment.

SOLUTION: This catalyst is composed of a metal oxide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-230166

(43)公開日 平成10年(1998)9月2日

(51)Int.Cl.⁶
B 01 J 31/12
// C 07 B 61/00
C 07 C 67/08
69/14

識別記号
3 0 0

F I
B 01 J 31/12
C 07 B 61/00
C 07 C 67/08
69/14

Z
3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-51105

(22)出願日 平成9年(1997)2月20日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71)出願人 000173924

財団法人野口研究所

東京都板橋区加賀1-8-1

(72)発明者 古谷 方彦

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭
化成工業株式会社内

(72)発明者 中嶋 斎

神奈川県横浜市旭区川島町2950-25

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54)【発明の名称】 固定化ビスマスパーグルオロアルキルスルホニルイミド金属塩を含有する触媒

(57)【要約】

【解決手段】 次式で示されるビスマスパーグルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩を0.1~50wt%含有する金属酸化物多孔体からなる触媒。

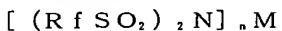
[(R_fSO₂)_nM]_x

(但し、R_fは炭素数1から8のパーグルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ土類元素、遷移金属元素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、テルル元素から選ばれたいずれかを示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

【効果】 汎用の非固体状ルイス酸触媒、例えば無水塩化アルミニウム等に比べて取扱いが容易で、生成物との分離が容易で、且つ、再使用が可能であり、環境にやさしい触媒を提供することができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式で示されるビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩を0.1～50重量%含有する金属酸化物多孔体からなる触媒。



(但し、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ土類元素、遷移金属元素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、テルル元素から選ばれたいずれかを示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物の触媒転化反応に用いられる金属酸化物多孔体からなる触媒に関する。

【0002】

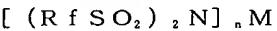
【従来の技術】ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドは非常に強い酸性を示す物質として知られており、その金属塩はルイス酸性を示すことが知られている(特開平7-246338号公報等)。しかしながら、該イミドの金属塩は水、アルコール等の溶媒に可溶であり、有機化合物の転化触媒に用いた場合には触媒との分離、触媒の再利用に困難が伴う。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は有機化合物の触媒転化反応に用いられる取り扱いが容易で、反応物との分離が容易で、且つ、再使用が可能な固体状触媒を提供するものである。

【0004】

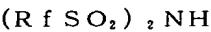
【課題を解決するための手段】本発明者等は固体触媒として取り扱える高活性なルイス酸触媒について鋭意検討した結果、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩を特定量含有する金属酸化物多孔体が有機化合物の触媒転化反応の有効な触媒となることを見いだし本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、次式で示されるビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩を0.1～50重量%含有する金属酸化物多孔体からなる触媒である。



(但し、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示し、Mはアルカリ土類元素、遷移金属元素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、テルル元素から選ばれたいずれかを示し、nはM元素の原子価に等しい数値を示す。)

【0005】以下本発明を詳細に説明する。本発明のビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドとは次式で示される化合物であって、具体的には、トリフルオロメタансルホニル基、ペンタフルオロエタンスルホニル基、

ヘプタフルオロプロパンスルホニル基、ノナフルオロブタンスルホニル基、ウンデカフルオロペンタンスルホニル基、トリデカフルオロヘキサンスルホニル基、ペンタデカフルオロヘプタンスルホニル基、ヘptaデカフルオロオクタンスルホニル基から選ばれた同一あるいは異なるたパーフルオロアルキル基置換のビススルホニルイミドを挙げることができる。



(但し、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。)

【0006】該イミドの金属塩の金属種としては、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、テルルなどが挙げられる。特に希土類が好ましい。本発明の金属酸化物多孔体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、クロミア、鉄酸化物、シリカ・アルミナ、シリカ・チタニア、シリカ・ジルコニア、シリカ・クロミア、シリカ・鉄酸化物などが挙げられる。特に、シリカを含む金属酸化物が好ましい。また、金属酸化物多孔体としてアルキルアルコキシシラン等のシリル化剤を用い調製したアルキル-Si結合を一部含み疎水性を向上させたものも同様に用いることができる。

【0007】本発明の触媒の製造方法としては、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの金属塩のアルコール一水性溶液に金属酸化物の前駆体、例えば、金属アルコキサイドを添加し、加水分解一重縮合反応によってゲル化させ、次いで溶媒を蒸発除去し、該イミドの金属塩を抱合させた金属酸化物多孔体とするゾルゲル法、

30 有機溶媒、例えばアルコール、エーテル、ケトン等に溶解させた該イミドの金属塩を金属酸化物多孔体に含浸させ、次いで溶媒を気化除去する含浸坦持法、あるいは金属塩をイオン交換により含ませた金属酸化物多孔体と該イミドの溶液を接触させ該イミドの金属塩を金属酸化物多孔体中に含有させる方法、あるいは該イミドの金属塩存在下に金属酸化物前駆体から水熱合成によって該イミドの金属塩を含有した金属酸化物を得る方法などを挙げることができる。

【0008】該イミドの金属塩の触媒中の含有量としては、触媒の活性、強度等から0.1重量%～50重量%の範囲が好ましい。また金属酸化物多孔体の細孔径としては0.5nm～50nmの範囲にあるものが好ましい。具体的には、前述の金属酸化物からなるアモルファス金属酸化物多孔体、フォージャサイト、モルデナイト、ベータ、ZSM-5等のマイクロポア分子ふるい(ゼオライト)およびメソポア領域に均一な細孔を有するメソポアな分子ふるいなどが挙げられる。これら該イミドを含有した金属酸化物多孔体を更に常法にしたがつて、気相あるいは液相で前述の金属酸化物の前駆体である金属アルコキサイドやハライド等の表面処理剤で処理

し、細孔径を縮小制御することは該イミドの固定化上からも好ましい。処理条件としては250°C以下の温度で実施するのが好ましい。

【0009】本発明の触媒として適用する反応は、酸性物質が触媒として有効であることが知られている反応が好ましい。例えば、フリーデル・クラフツ反応、ディールス・アルダー反応、異性化、不均化、オレフィンなどの水和反応、アルコールなどの脱水反応、O-グリコンド化などの脱水縮合反応、重縮合反応などが挙げられる。さらにフリーデル・クラフツ反応には、アルキル化、アシル化、トランスアルキル化、ハロアルキル化、シクロアルキル化、ガッターマンのアルデヒド合成反応、スルホニル化、スルホン化、ニトロ化、ハロゲン化などが挙げられる。重縮合反応にはオレフィン類の重合、ジアシルハライドを用いるポリケトン合成、ポリオキシメチレン合成反応などが挙げられる。本発明触媒の使用形態としては通常固体触媒を用いる形態、液相法のスラリー懸濁方式、固定床方式、あるいは気相固定床法等で用いることができる。本発明の触媒の使用温度としては、250°C以下の温度で使用するのが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに何等限定されるものではない。実施例における¹H-NMR、¹⁹F-NMRは日本電子社製JNN-ELEX400型核磁気共鳴測定装置を、赤外吸収スペクトルはパーキンエルマ社製1600型赤外分光光度計を用い測定した。比表面積、細孔分布はカルロエルバ社製ソープトマチック1800型装置を用い、窒素を用いた BET法により測定した。反応生成物の分析はFID検出の島津製作所社製GC-9A型ガスクロマトグラフを用い測定した。

【0011】(参考例1)

1. N-トリメチルシリルパーカルオロブタンスルホニアミドNa塩(A)の合成

滴下ロート付きの300mlのビーカーを窒素置換した後、パーカルオロブタンスルホニルフルオライド36.2g(120mmol)を入れ、搅拌、氷冷下にピストリメチルシリルアミドナトリウム塩の1モル濃度のテトラヒドロフラン(THF)溶液60mlを30分間で滴下し、氷冷下で3時間、次いで室温下で一中夜反応させた。反応液から未反応のノナフルオロブタンスルホニルフルオライドおよびTHF溶媒等を減圧下(60°C、30mmHg～>1mmHg)で除去し、粗N-トリメチルシリルパーカルオロブタンスルホニアミドナトリウム塩(A)を得た。

【0012】2. ビスパーカルオロブタンスルホニアミドNa塩(B)の合成

次いで得られた(A)およびパーカルオロブタンスルホニルフルオライド26g(90mmol)、ジオキサン35mlをドライボックスを用い窒素雰囲気下に200

mLのオートクレーブ(テフロン内筒入り)に仕込み搅拌下に130°C、8時間反応させた。この反応液から未反応のパーカルオロブタンスルホニルフルオライド、ジオキサン溶媒等を減圧下(80°C、40mmHg～>1mmHg)で除去し、薄茶色固体(B)25gを得た。固体(B)の赤外吸収スペクトルは1358cm⁻¹、1140cm⁻¹、1083cm⁻¹近辺にSO₂基に起因する吸収ピークが見られた。

【0013】3. ビスパーカルオロブタンスルホニアミド(C)への転化

この固体(B)の10gを水500mLに溶解させ、強酸性イオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B:商品名)20mLを充填したイオン交換カラム(20mmφガラスカラム)に流し粗イミドの水溶液を得た。この流出液のpHは2.4を示した。この水溶液をロータリーエバポレーターを用いウォータバス温度80°C、160mmHg～60mmHgの減圧下で水を留去し、薄茶色の固体(C)を得た。

【0014】4. 高純度精製

固体(C)を真空乾燥機を用い60°C、1mmHg下、1時間処理し、次いで高真空中(105°C、6×10⁻²mmHg)にて昇華させ白色結晶を得た。この結晶の赤外吸収スペクトルには1358cm⁻¹、1140cm⁻¹、1083cm⁻¹近辺にSO₂基に起因する吸収ピークが見られた。この結晶の重水素化ジオキサン溶液のH-NMR測定結果は高周波数側へのケミカルシフト12.8ppm(TMS基準)にイミドのプロトンに帰属される吸収が見られた。また¹⁹F-NMRの測定結果、-4.9ppm(CF₃)、-37.8ppm(3位のCF₂)、-45ppm(2位のCF₂)、-49.9ppm(1位のCF₂)にFの吸収ピークが確認された(CFC1,基準)。

【0015】5. 該イミドのイッテルビウム塩の合成
上記方法により合成したビスパーカルオロブタンスルホニアミド5gを蒸留水20mlとアセトニトリル80mlの混合溶媒に溶解させた溶液に酸化イッテルビウム0.63g添加し搅拌下60°C、1時間反応させた。次いで濾過により未反応の酸化イッテルビウムを除去し濾液からロータリーエバポレーターを用い溶媒を除去した

後、120°C、1mmHg、1時間真空乾燥し、白色粉末状の該イミドのイッテルビウム塩4.6gを得た。この化合物は吸湿性を有しているが水に対する溶解性は小さい。蛍光X線分析による組成分析(括弧内は理論値)の結果、F/S/Yb=57/5.6/1;原子比(54/6/1)であった。

【0016】(参考例2)

1. N-トリメチルシリルパーカルオロオクタンスルホニアミドNa塩(A)の合成

前記の参考例1と同様に、但し、パーカルオロブタンスルホニルフルオライドに替えてパーカルオロオクタンス

ルホニルフルオライド 4.0 g (8.0 mmol) を用い、攪拌、氷冷下にビストリメチルシリルアミドナトリウム塩の 1 モル濃度のテトラヒドロフラン溶液 3.0 ml を 30 分間で滴下し、氷冷下で 3 時間、次いで室温下で一中夜反応させた。反応液から未反応のペーフルオロオクタンスルホニルフルオライドおよび THF 溶媒等を減圧下 (60°C, 3.0 mmHg ~ 1 mmHg) で除去し、粗 N-トリメチルシリルペーフルオロオクタンスルホニルアミドナトリウム塩 (A) を得た。

【0017】2. ビスペーフルオロオクタンスルホニルイミド Na 塩 (B) の合成

次いで得られた (A) およびペーフルオロオクタンスルホニルフルオライド 2.0 g (4.0 mmol)、ジオキサン 2.5 ml をドライボックスを用い窒素雰囲気下に 20.0 ml のオートクレーブ (テフロン内筒入り) に仕込み攪拌下 130°C、8 時間反応させた。この反応液から未反応のペーフルオロオクタンスルホニルフルオライド、ジオキサン溶媒等を減圧下 (80°C, 4.0 mmHg ~ 1 mmHg) で除去し、薄茶色固体 (B) 2.1 g を得た。この固体の赤外吸収スペクトルには 1343 cm⁻¹、1150 cm⁻¹ 近辺に SO₂ 基に起因する吸収ピークが見られた。

【0018】3. ビスペーフルオロオクタンスルホニルイミド (C) への転化

この固体 (B) の 5 g を水 150 ml とエタノール 150 ml との混合溶媒に溶解させ、水素型の強酸性イオン交換樹脂 (アンバーライト IR-120B : 商品名) 20 ml を充填したイオン交換カラム (20 mmφガラスカラム) に 3 cc/min の速度で流し粗イミドの水溶液を得た。この流出液の pH は 2.0 を示した。この水溶液をロータリーエバポレーターを用いウォータバス温度 80°C、160 mmHg ~ 60 mmHg の減圧下で溶媒を留去し、次いで 80°C、1 mmHg 下で真空乾燥し、薄茶色の固体 (C) 2.4 g を得た。

【0019】この固体 (C) の 5.4 mg を蒸留水 1.0 ml に溶解させた水溶液を 0.01 N のカセイソーダ水溶液を用い中和滴定により強酸の定量を行った。滴定の変曲点は強酸に基づく 1 つしか見られず滴定等量は 5.6 cc であった。また、固体 (C) を重水素化アセトン溶媒中で ¹H-NMR、¹⁹F-NMR の測定をした結果、10.5 ppm (TMS 基準) にイミドのプロトンに対応するピークが、-4.9 ppm (CF₃)、-36.9 ppm (1 位の CF₂)、-43.7 ~ -46.5 ppm (2 ~ 6 位の CF₂)、-50 ppm (7 位の CF₂) に帰属される吸収ピークが見られた (CFCl₃ 基準)。

【0020】4. ビスペーフルオロオクタンスルホニルイミドのイッテルビウム塩の合成

上記方法により合成したビスペーフルオロオクタンスルホニルイミド 3 g を蒸留水 2.4 ml に溶解させた溶液に

酸化イッテルビウム 0.39 g を添加し搅拌下で 60°C、1 時間反応させた。ゲル状沈澱が生成した。次いでエバポレータを用い濃縮 (70°C, 200 mmHg) 後アセトニトリル 8.0 ml を添加し、加温 (70°C) し、濾過により未反応の酸化イッテルビウムを除去し滤液からロータリーエバポレータを用い溶媒を除去した後 120°C、1 mmHg、1 時間真空乾燥し 2.9 g の白色粉末状の該イミドのイッテルビウム塩を得た。この化合物は殆ど水に溶解しない。合成したトリス [ビス (ペーフルオロオクタンスルホニル) イミド] イッテルビウムの赤外吸収スペクトルは 1338、1150 cm⁻¹ 近辺に SO₂ 基に、1085 cm⁻¹ 近辺に C-F 基に帰属する吸収ピークが見られた。蛍光 X 線分析による組成分析 (括弧内は理論値) の結果、F/S/Yb = 9.8/6.1/1 ; 原子比 (102/6/1) を示した。

【0021】(参考例 3)

1. ビス (トルフルオロメタンスルホニル) イミドナトリウム塩のイミド化
ペーフルホロブタンスルホニルフルオライドの替わりに 20 トリフルオロメタンスルホニルフルオライドを用い参考例 1 と同様の方法で合成したビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドナトリウム 5 g を蒸留水 12.5 ml に溶解させた水溶液を水素型の強酸性イオン交換樹脂 (アンバーライト IR-120B : 商品名) 20 ml を充填したイオン交換カラム (20 mmφガラスカラム) に 3 cc/min の速度で流しトリフルオロメタンスルホニルイミドの水溶液に転換した。この流出液の pH は 1.0 を示した。この水溶液をロータリーエバポレーターを用いウォータバス温度 50°C、160 mmHg ~ 20 mmHg の減圧下で溶媒を留去し、次いで 40°C、1 mmHg 下で真空乾燥し、白色の固体 (A) 4.1 g を得た。

【0022】前記 (A) の 5.0 mg を蒸留水 1.0 ml に溶解させた水溶液を 0.01 N のカセイソーダ水溶液を用いて中和滴定した。A の水溶液は典型的な強酸の滴定曲線を示し、1.78 × 10⁻² meq/cc の中和等量を示した。合成したビーストリフルオロメタンスルホニルイミドの NMR 測定の結果は、¹⁹F-NMR スペクトル (CF₃, COOH 基準) では -80.6 ppm に CF₃ のフッ素に帰属される吸収ピークが認められた。¹H-NMR スペクトル (TMS 基準) では 10.7 ppm に NH のプロトンに帰属される吸収ピークが認められた。

【0023】2. ビーストリフルオロメタンスルホニルイミドのスカンジウム塩合成

参考例 1 と同様に、但し、ペーフルオロブタンスルホニルイミドに替えて合成したビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド 3 g を酸化イッテルビウムに替えて酸化スカンジウム 0.32 g を用い還流条件下で 5 時間反応させ、同様に処理し、白色粉末状の該イミドのスカンジウム塩 1.6 g を得た。この化合物は著しい吸湿性を

有していた。

(参考例4) 参考例2と同様に、但し、パーフルオロオクタンスルホニルイミド5gと酸化イッテルビウムに替えて酸化イットリウム0.34gを用い反応させ、同様に処理し、白色粉末上の該イミドのイットリウム塩5gを得た。

【0024】

【実施例1】

1. シリカガルゲル法による固定化

参考例2で合成したパーフルオロオクタンスルホニルイミドイッテルビウム塩0.5gを蒸留水14gとn-ブタノール3.5g混合液に攪拌下添加し、次いでテトラエトキシシラン15.7gを添加し、攪拌下70~75°Cに加熱し、ゲル化させる。生成ゲルをロータリーエバポレータに移し60°C、40mmHg下で溶媒を除去し白色粒状の固体5.5gを得た。次いでこの粉末を蒸留水50mlに分散させ80°C、4時間抽出処理し、ろ過、水洗後140°C、1mmHgで真空乾燥し、5gの白色粉末を得た。この粉末の蛍光X線分析によりイッテルビウムの含有量を求めるとき0.3重量%であり、該イミドのイッテルビウム塩として5.4重量%含有のシリカゲル(A)を得た。

【0025】2. エステル化反応評価

冷却管を取り付けた50mlの三口フラスコに酢酸10mmolを99.5容量%のエタノールに添加し、スターラー付きオイルバスに設置した。オイルバスを加熱し、所定温度に達した時点で触媒を添加し、エステル化反応を行った。反応温度50°Cで上記で調製した触媒Aを0.5g添加し、反応させた。反応時間5時間での酢酸エチルの収率は40%、7時間では64%であった。7時間反応させた後、触媒をろ過により回収し、回収触媒を用い再びエステル化反応を行った。反応7時間での酢酸エチルの収率は50%であった。同様の操作を行った時の酢酸エチルの収率は48%であった。

【0026】

【実施例2】

1. ゼオライトへの固定

市販のH型ゼオライトY(トーソー社製HSZ-330HUA:商品名)を硝酸イッテルビウム水溶液を用い常法によってイオン交換し、イッテルビウム交換Yとし(Yb 3.2重量%含有)、次いでこのYb-Y10gに参考例1で合成したビスマルコロブタンスルホニルイミド1gを20mlのメタノールに溶解させた溶液を含浸させ、室温で乾燥次いで110°C、3時間乾燥し、該イミド基を含むYb-Y11gを得た。次いで、この粉末を蒸留水100ml中に分散させ、80°C、3時間抽出処理し、濾過、水洗後、110°C、3時間乾燥し、白色粉末(B)を得た。

2. エステル化反応評価

実施例1と同様に、但し、触媒として触媒Bを用い同様に参考例1で合成したビスマルコロブタンスルホニルイミド1gを20mlのメタノールに溶解させた溶液を含浸させ、室温で乾燥次いで110°C、3時間乾燥し、該イミド基を含むYb-Y11gを得た。次いで、この粉末を蒸留水100ml中に分散させ、80°C、3時間抽出処理し、濾過、水洗後、110°C、3時間乾燥し、白色粉末(B)を得た。

に反応を行った。反応時間5時間での酢酸エチルの収率は35%であった。

【0027】

【実施例3】

メソポアシリカ・アルミナ分子ふるいへの担持

1. シリカ・アルミナメソポア体の合成

500mlのビーカーを用い、蒸留水100gにエタノール80gおよびドデシルアミン10gを添加し、溶解させ、ついで攪拌下にテトラエチルオルトリケート410.6gを添加し、次いでアルミニウムイソプロポキシド2.72gを添加し、約30分間攪拌し、するとスラリー状になり、これを温度30°Cで22時間静置反応させた。反応生成混合物を濾過し、水洗した後、110°C、5時間乾燥し、白色粉末状生成物18.7gを得た。この乾燥生成物を300°C、2時間、次いで550°Cで3時間仮焼し、白色粉末状のシリカ・アルミナメソポア体11.8gを得た。該白色粉末の粉末X線回折パターンはd値36Åに強いピークを示した。窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1000m²/g、平均細孔径は2.9nmであった。

【0028】2. パーフルオロアルキルスルホニルイミド金属塩の担持

前項で合成したシリカ・アルミナメソポア体2gを参考例3で合成したビスマルコロメタンスルホニルイミドスカンジウム0.2gを含む10mlのメタノール溶液に含浸し、次いで110°Cで3時間乾燥させ白色粉末状のビスマルコロメタンスルホニルイミドスカンジウム塩含有シリカ・アルミナメソポア分子ふるい(C)を得た。同様な方法で参考例4のビスマルコロオクタンスルホニルイミドイットリウム塩含有シリカ・アルミナメソポア分子ふるい(D)を得た。次いで調製したビスマルコロオクタンスルホニルイミドイットリウム塩含有シリカ・アルミナメソポア分子ふるい(D)2gを石英製反応管に充填し150°Cに加熱し、窒素ガスを150ml/min流しながらテトラメトキシシラン5gをベンゼン5mlに溶解させた溶液を8ml/hの速度で1時間供給し、次いで加湿窒素を同温度で30分間流し、次いで窒素ガスを30分流することでCVD法による表面処理を行い、触媒(E)を得た。

【0029】3. エステル化反応

実施例1と同様に、但し触媒として触媒(C)および触媒(E)を用い同様に反応を行った。反応時間5時間での酢酸エチルの収率は各々60%および52%であった。

【比較例1】触媒を添加しない以外は実施例1と同様に、反応を行った。反応時間5時間での酢酸エチルの収率は1%程度であった。

【0030】

【発明の効果】本発明は、固体触媒として取扱いが容易

で、かつ有機化合物の触媒反応において高い活性を有す* * るルイス酸触媒を提供することができた。